

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014082539 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-566753/200164

XRAM Acc No: C01-168326

XRPX Acc No: N01-422050

Electron emitting source for use in field emission display or vacuum  
fluorescent display, comprises substrate and coating film constituted by  
nanotube fibers formed on surface of the substrate

Patent Assignee: ISE ELECTRONICS CORP (ISEE ); NIPPON SHINKU GIJUTSU KK  
(ULVA ); ISE ELECTRONICS IND CO LTD (ISEE ); NORITAKE CO LTD (NTOK );  
ULVAC INC (ULVA ); ULVAC CORP (ULVA ); ULVAC JAPAN LTD (ULVA );  
MURAKAMI H (MURA-I); NAGASAKO T (NAGA-I); UEMURA S (UEMU-I); YOTANI J  
(YOTA-I); NOVITAKE ITRON CORP (NOVI-N)

Inventor: MURAKAMI H; NAGASAKO T; UEMURA S; YOTANI J

Number of Countries: 032 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1126494	A1	20010822	EP 2001103842	A	20010216	200164 B
CA 2335213	A1	20010816	CA 2335213	A	20010209	200164
JP 2001229806	A	20010824	JP 200037672	A	20000216	200164
US 20010028209	A1	20011011	US 2001784868	A	20010215	200167
CN 1309408	A	20010822	CN 2001104049	A	20010216	200175
KR 2001082722	A	20010830	KR 20017908	A	20010216	200215
US 20030013372	A1	20030116	US 2001784868	A	20010215	200308
			US 2002241975	A	20020912	
US 6522055	B2	20030218	US 2001784868	A	20010215	200317
TW 495790	A	20020721	TW 2001102801	A	20010208	200329
CA 2335213	C	20030930	CA 2335213	A	20010209	200366
EP 1126494	B1	20031119	EP 2001103842	A	20010216	200377
US 6652923	B2	20031125	US 2001784868	A	20010215	200378
			US 2002241975	A	20020912	
DE 60101232	E	20031224	DE 601232	A	20010216	200408
			EP 2001103842	A	20010216	

Priority Applications (No Type Date): JP 200037672 A 20000216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 1126494	A1	E	19	H01J-001/304	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR					
CA 2335213	A1	E		H01F-041/30	
JP 2001229806	A		11	H01J-001/304	
US 20010028209	A1			H01J-001/14	
CN 1309408	A			H01J-001/304	
KR 2001082722	A			H01J-001/30	
US 20030013372	A1			H01J-009/24	Div ex application US 2001784868
US 6522055	B2			H01J-001/304	
TW 495790	A			H01J-029/46	
CA 2335213	C	E		H01F-041/30	
EP 1126494	B1	E		H01J-001/304	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
US 6652923	B2			C23C-016/26	Div ex application US 2001784868
					Div ex patent US 6522055
DE 60101232	E			H01J-001/304	Based on patent EP 1126494

Abstract (Basic): EP 1126494 A1

NOVELTY - An electron emitting source (10) comprises a substrate  
made of a material containing a metal serving as a growth nucleus for  
nanotube fibers and having through holes (13), and a coating film (12)

constituted by nanotube fibers formed on a surface of the substrate and wall surfaces of the through holes.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for (A) an electron emitting module comprising a substrate electrode, an electron emitting source arranged on the substrate electrode, and a grid housing which covers an outer surface of the source and across which a high voltage is applied to the electrode; and (B) a method of manufacturing the electron emitting source comprising arranging a substrate made of iron and/or iron containing alloy in a material gas containing a carbon compound gas at a predetermined concentration, and heating the substrate to a predetermined temperature and holding the substrate for a predetermined period of time to grow carbon nanotube fibers in a curled state from a surface of the substrate and wall surfaces of the through holes.

USE - For use in field emission display or vacuum fluorescent display.

ADVANTAGE - The source has improved emission uniformity, high current density, and does not cause breakdown chain when the field strength is increased.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a plan view of the electron emitting source.

Electron emitting source (10)

Coating film (12)

Through holes (13)

pp; 19 DwgNo 1A/9

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Components: The nanotube fibers are composed of carbon. The substrate is iron, nickel, cobalt, or an alloy containing iron, nickel, and cobalt.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Component: The material gas comprises a gas mixture of methane as a carbon introducing gas and hydrogen as a growth promoting gas.

IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Components: The coating film is 10-30 mum thick from the nanotube fibers, each with a thickness of the not less than 10 and less than 1, and a length of 1-100 mum. It is formed using a thermal chemical vapor deposition apparatus. The nanotube fibers extend perpendicularly from the surface of the substrate and the wall surfaces of the through holes to cover an exposed surface of the substrate. The substrate is formed into a grid shape with a large number of through holes.

Title Terms: ELECTRON; EMIT; SOURCE; FIELD; EMIT; DISPLAY; VACUUM; FLUORESCENT; DISPLAY; COMPRISE; SUBSTRATE; COATING; FILM; CONSTITUTE; FIBRE; FORMING; SURFACE; SUBSTRATE

Derwent Class: L03; V05

International Patent Class (Main): C23C-016/26; H01F-041/30; H01J-001/14; H01J-001/30; H01J-001/304; H01J-009/24; H01J-029/46

International Patent Class (Additional): C01B-031/00; C01B-031/02; C23C-016/511; H01J-001/00; H01J-009/02; H01J-029/04; H01J-031/12; H01J-031/15

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-C02A

Manual Codes (EPI/S-X): V05-D01C5; V05-D05C5A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-229806  
(P2001-229806A)

(43)公開日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 9/02	B 4 G 0 4 6
9/02		29/04	5 C 0 3 1
29/04		31/12	C 5 C 0 3 6
31/12		C 0 1 B 31/02	1 0 1 F
// C 0 1 B 31/02	1 0 1	H 0 1 J 1/30	F
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)			

(21)出願番号 特願2000-37672(P2000-37672)

(22)出願日 平成12年2月16日(2000.2.16)

(71)出願人 000117940

伊勢電子工業株式会社  
三重県伊勢市上野町字和田700番地

(71)出願人 000231464

日本真空技術株式会社  
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72)発明者 上村 佐四郎

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

(74)代理人 100064621

弁理士 山川 政樹

最終頁に続く

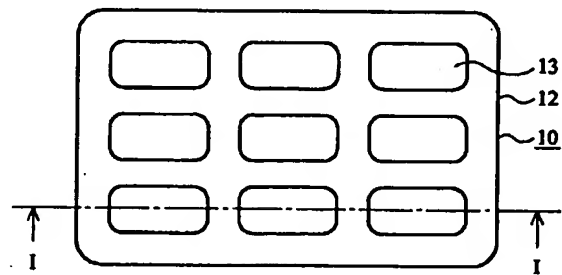
(54)【発明の名称】 電子放出源及びその製造方法

(57)【要約】

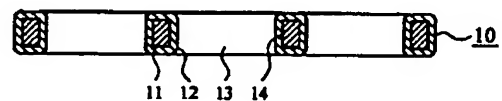
【課題】 電子放出の均一性を向上した電界放出型冷陰極電子源とその製造方法を提供する。

【解決手段】 この発明の電子放出源10は、ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とする材料で構成され多数の貫通孔13を有する基板11と、基板11の表面及び貫通孔壁14に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜12とを備えている。この電子放出源10は、鉄又は鉄を含む合金で構成され、多数の貫通孔13を有する基板11を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる材料ガス雰囲気中で加熱して所定の温度に保持させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を基板11の表面及び貫通孔壁14からカールした状態に成長させて基板11の表面及び貫通孔壁14を被覆する被膜12を形成して製造する。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とする材料で構成され、多数の貫通孔を有する基板と、

前記基板の表面及び貫通孔壁に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜とを備えた電子放出源。

【請求項2】 前記基板は鉄又は鉄を含む合金で構成されており、前記ナノチューブ状繊維は炭素で構成され、カーンした状態で前記基板の表面及び貫通孔壁を覆っていることを特徴とする請求項1記載の電子放出源。

【請求項3】 前記基板は、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成されており、

前記ナノチューブ状繊維は炭素で構成され、前記基板の表面や貫通孔壁から垂直に突出した状態で前記基板の表面及び貫通孔壁を覆っていることを特徴とする請求項1に記載の電子放出源。

【請求項4】 前記基板は、格子状に形成されていることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の電子放出源。

【請求項5】 鉄又は鉄を含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる材料ガス雰囲気中で加熱して所定の温度に保持させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を前記基板の表面及び貫通孔壁からカーンした状態に成長させて前記基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項6】 鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる所定圧力の材料ガス雰囲気中に配置し、

平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて前記材料ガスをプラズマ化させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を前記基板の表面及び貫通孔壁の局所平面から垂直に成長させて前記基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項7】 前記基板を所定圧力の水素又は希ガス雰囲気中に配置し、平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて前記水素又は希ガスをプラズマ化して前記基板の表面をイオン衝撃し、前記基板の表面を清浄化及び活性化させた後、前記被膜を形成することを特徴とする請求項6に記載の電子放出源の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電子放出源に関し、特に電子放出の均一性を向上させた電界放出型電子放出源とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】FED (Field Emission Display) や蛍光表示管などの蛍光表示装置の電子放出源として、カーボンナノチューブを用いた電界放出型電子放出源が注目されている。カーボンナノチューブは、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された構造をしており、その代表的な直径は10～50 nmと微小のため、100 V程度の電界を印加することにより、その先端から電子を電界放出させることができる。なお、カーボンナノチューブには、前述した単層構造のものと、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造となっているものがあるが、どちらを用いても電子放出源とすることができる。

【0003】従来の代表的なカーボンナノチューブを用いた電界放出型電子放出源は、多数のカーボンナノチューブが配置された平坦な基板電極で構成されており、この基板電極と対向して設けられたメッシュ状の電子引き出し電極との間に高電圧を印加することにより、カーボンナノチューブの先端に電界を集中させ、この先端から電子を放出させるものである。このため、基板電極上のカーボンナノチューブは、先端が基板面から垂直方向に形成されていることが望ましく、また、電子放出の均一性が悪いと輝度むらが生じるので、基板電極上に均一に配置されていることが望ましい。このような電子放出源として、CVD法を用いて平坦な基板上にカーボンナノチューブを直接形成する方法が提案されており、基板面から垂直方向に伸び、かつ基板上に均一に形成されたカーボンナノチューブからなる電子放出源が製造できるようになってきている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の基板表面にカーボンナノチューブを直接形成した電子放出源では、平行電界を作用させて電界電子放出を得ようとする、突起部や陥没部などの不連続部分が存在した場合に、これらの不連続部分に電界が集中して局所的な電子放出が発生するという問題があり、蛍光表示装置の輝度むらの原因となっていた。また、輝度を向上させるために電界強度を高めていくと、局部からの電子放出密度が許容限界を超えて、この部分の破壊に至るとともに、破壊された箇所の周辺に新たな電界集中部が形成されるため、このような破壊現象が連鎖的に発生するという問題があり、電界電子放出を実際の蛍光表示装置に応用するのに際し、最大の課題となっていた。この発明の目的は、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、かつ前述した破壊現象の連鎖が発生しない電子放出源とその製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するために、この発明の電子放出源は、ナノチューブ状繊維

の生成核となる金属を主成分とし、多数の貫通孔を有する基板と、基板の表面及び貫通孔壁に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜とを備えたことによって特徴づけられる。この場合、電子放出源の一構成例は、基板が鉄又は鉄を含む合金で構成されており、炭素で構成されたナノチューブ状繊維が、カールした状態で基板の表面及び貫通孔壁を覆っている。また、電子放出源の別の構成例は、基板が鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成されており、ナノチューブ状繊維が炭素で構成され、基板の表面や貫通孔壁から垂直に突出した状態で基板の表面及び貫通孔壁を覆っている。また、電子放出源の他の構成例は、基板が格子状に形成されている。

【0006】この電子放出源の製造方法の一構成例は、鉄又は鉄を含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる材料ガス雰囲気中で加熱して所定の温度に保持させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を前記基板の表面及び貫通孔壁からカールした状態に成長させて基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成することによって特徴づけられる。

【0007】また、電子放出源の製造方法の別の構成例は、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる所定圧力の材料ガス雰囲気中に配置し、平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて材料ガスをプラズマ化させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を基板の表面及び貫通孔壁の局所平面から垂直に成長させて基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成することによって特徴づけられる。また、電子放出源の製造方法の他の構成例は、基板を所定圧力の水素又は希ガス雰囲気中に配置し、平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて水素又は希ガスをプラズマ化して基板の表面をイオン衝撃し、基板の表面を清浄化及び活性化させた後、基板の表面及び貫通孔壁を被覆する炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜を形成する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に図を用いてこの発明の実施の形態を説明する。図1は、この発明の電子放出源の実施の形態を示し、同図において(a)は平面図であり、(b)は(a)のI-I線断面を示す断面図である。図1に示すように、この電子放出源10は、ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とし、多数の貫通孔13を有する基板11と、基板11の表面及び貫通孔壁14に配置されたナノチューブ状繊維とを備えている。

【0009】ここで、ナノチューブ状繊維は、太さが10nm以上1μm未満程度で、長さが1μm以上100

μm未満程度の炭素で構成された物質であり、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された単層構造のカーボンナノチューブや、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造のカーボンナノチューブであってもよいし、構造が乱れて欠陥をもつ中空のグラファイトチューブやチューブ内に炭素が詰まったグラファイトチューブでもよい。また、これらが混在したものであってもよい。

【0010】最初に、この発明の電子放出源の第1の実施の形態について説明する。この実施の形態の電子放出源は、鉄又は鉄を含む合金からなる格子状の基板11と格子を構成する金属部分を覆うナノチューブ状繊維からなる被膜12で構成されている。この場合、基板11は厚さ0.05~0.20mmで、幅0.05~0.2mmの方形の貫通孔13がマトリクス状に設けられて格子状となっているが、これに限られるものではなく、基板11上で被膜12の分布が均一となるものであればどのような形状でもよい。また、貫通孔13の開口部の形状は、図1(a)に示される方形に限られるものではなく、貫通孔13の開口部の大きさが同一である必要もない。

【0011】例えば、開口部の形状が三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたもの、又は円形やだ円形など何でもよい。また、金属部分の断面形状は、図1(b)に示すような方形に限られるものではなく、例えば、円形やだ円形などの曲線で構成されたものや、三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたものなど何でもよい。また、基板11の厚さを0.05~0.20mmとし、貫通孔13の開口部を0.05~0.2mm程度の幅となるようにしたが、これに限られるものではない。

【0012】被膜12を構成するナノチューブ状繊維は、太さが10nm以上1μm未満程度で、長さが1μm以上100μm未満程度の炭素で構成された物質であり、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された単層構造のカーボンナノチューブや、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造のカーボンナノチューブであってもよいし、構造が乱れて欠陥をもつ中空のグラファイトチューブやチューブ内に炭素が詰まったグラファイトチューブでもよい。また、これらが混在したものであってもよい。

【0013】これらのナノチューブ状繊維は、一端が基板11の表面や貫通孔壁14に結合するとともに、図2と図3に示すように、カールしたり互いに絡み合ったりして格子を構成する金属部分を覆い、綿状の被膜12を形成している。なお、図2は、格子状の基板11を覆う被膜12を600倍に拡大した電子顕微鏡写真であり、図3は、格子状の基板11を覆う被膜12を1万倍に拡

大した電子顕微鏡写真である。この場合、被膜12は、厚さ0.05~0.20mmの基板11を10~30μmの厚さで覆い、滑らかな曲面を形成している。

【0014】次に、この電子放出源の電子放出の均一性について測定した結果を図4に示す。図4は、この電子放出源の電子放出密度の分布を示すため、図5に示した蛍光表示管のカソード構体106における電子放出の均一性をX方向、Y方向とも40μm間隔で設けた測定点ごとの電流密度で示したグラフである。なお、このグラフに示す電流密度の範囲は、0~15mA/cm<sup>2</sup>である。図5のグラフが示す電子放出密度の均一性は、従来のフィラメントに酸化物を塗布した熱陰極に匹敵するものであり、この電子放出源の有効性を示すものである。

【0015】この測定に用いたカソード構体106は、セラミック基板106aとセラミック基板106a上の中央部に配置された基板電極106bと基板電極106b上に配置された電子放出源10とこれらを覆うようにセラミック基板106a上に搭載されたグリッドハウジング106cとから構成されており、真空中に置かれたカソード構体106の基板電極106bとグリッドハウジング106cとの間に高電圧を印加することにより、電子放出源10から引き出された電子がグリッドハウジング106cの電子放出源10と対向する位置に設けられたドーム状のメッシュ状グリッド106dを通して放出されるものである。

【0016】この場合、電子放出源10は、陰極となる基板電極106bにスポット溶接されており、電子放出源10とグリッドハウジング106cのメッシュ状グリッド106dとの間は0.4mm離間するように構成されている。また、メッシュ状グリッド106dは、直径20μmの貫通孔多数で構成されている。なお、この測定はカソード構体106を $1.1 \times 10^{-6}$ Paの真空中に置き、基板電極106bを0Vとし、グリッドハウジング106cに2950Vの正電圧を150μsecのパルス幅と100Hzの周波数で印加して行ったものである。

【0017】次に、この電子放出源の電子放出の均一性測定に用いた蛍光表示管について説明する。この蛍光表示管は、図5に示すように、円筒形のガラスバルブ101にフェースガラス102が低融点フリットガラス103で接着固定されて真空容器（外囲器）を構成しており、この中に蛍光面104と陽極電極構体105と電子放出部を構成するカソード構体106とが配置されている。

【0018】この場合、フェースガラス102は、前面側に凸型レンズ状の球面部102aが形成され、周縁部につば状の段差部102bが形成されている。このフェースガラス102の内面には、図示していないが、その周辺部分の一部にくぼみ状の凹部が形成されている。また、この内面の主要面には、白色発光するY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:T

b+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu混合蛍光体が塗布されて蛍光面104が形成され、この蛍光面104表面には厚さ150nm程度のAlメタルバック膜107が形成されている。なお、上述した凹部内には蛍光面104は形成されず、Alメタルバック膜107のみが形成される構成となっている。

【0019】この凹部内には、弾性力を有するステンレス材の接触片107aの一端側が挿入されており、カーボンあるいは銀と、フリットガラスとの混合体からなる導電性接着材で接着固定されている。また、この接触片107aの他端側は、ガラスバルブ101の内壁面方向に向けて延在されている。このフェースガラス102は、直径約20mm、長さ約50mmで両端が切断されたガラスバルブ101の一方の開口端に、つば状の段差部102bがはめ込まれて低融点フリットガラス103で接着固定されている。

【0020】また、ガラスバルブ101底部はステムガラス108で構成されており、このステムガラス108には、リードピン109a~109cが挿通され、加えて排気管108aが一体的に形成されている。このステムガラス108上のリードピン109aの先端部に陽極リード110が溶接により固定され、この陽極リード110の先端部に円筒状の陽極電極構体（電子加速電極）105が溶接により固定配置されている。この陽極電極構体105は、線径が約0.5mmのステンレス材の金属線をリング状に丸めて成形されたリング状陽極105aと、板厚0.01~0.02mmの矩形形状のステンレス板をこのリング状陽極105aの外周面に巻き付けて重なり合った部分を2点で溶接して円筒形状に形成された円筒状陽極105bとから構成されており、この円筒状陽極105bの外側が接触片107aの他端側と接触してAlメタルバック膜107と導通している。ここで、リング状陽極105aは陽極リード110の先端部と所定の箇所とで溶接されており、円筒状陽極105bは内側が陽極リード110の最先端部分と溶接されている。また、リング状陽極105aの一部にはBaゲッター105cが溶接により取り付けられている。

【0021】また、リードピン109b、109cの先端部には、カソードリード111b、111cが溶接により取り付けられており、このカソードリード111b、111cの先端部には、溶接によりカソード構体106が取り付けられている。カソード構体106は、セラミック基板106aとセラミック基板106a上の中央部に配置された基板電極106bと基板電極106b上に配置された電子放出源10とこれらを覆うようにセラミック基板106a上に搭載されたグリッドハウジング106cとから構成されている。基板電極106bは、外形が直方体状のステンレス製キャップで、この基板電極106bからセラミック基板106aに設けられた図示されない貫通穴を通してセラミック基板106a



の下側に一部が突き出しており、この突き出した部分が捺られてセラミック基板106aに取り付けられるとともに、カソードリード111cに溶接されている。

【0022】グリッドハウジング106cは、外形が直方体状のステンレス製キャップであり、電子放出源10に対向する部分に長径6mm、短径4mmのドーム状のメッシュ状グリッド106dが設けられている。このグリッドハウジング106cは、カソードリード111bに溶接されている。なお、図5において、陽極電極構体105、陽極リード110、カソードリード111b、111c、リードピン109a~109c及び排気管108aは、断面を示していない。

【0023】このように構成される蛍光表示管は、まず、外部回路からリードピン109b、109cに電圧を供給することで、カソードリード111b、111cを介して基板電極106bとグリッドハウジング106cとの間に高電圧を印加する。これにより、基板電極106b上に配置された電子放出源10の被膜12を構成するナノチューブ状繊維に電界が均一に印加されて、ナノチューブ状繊維から電子が引き出され、グリッドハウジング106cのメッシュ状グリッド106dから放出される。

【0024】また、外部回路からリードピン109aに高電圧を供給し、陽極リード110→陽極電極構体105(円筒状陽極105b)→接触片107aの経路をそれぞれ導通してA1メタルバック膜107にその高電圧が印加された状態とすることで、放出された電子を円筒状陽極105bにより加速し、A1メタルバック膜107を貫通させて蛍光面104に衝突させる。この結果、蛍光面104は電子衝撃で励起し、蛍光面104を構成する蛍光体に応じた発光色で発光する。この発光がフェースガラス102を透過して前面側の球面部102aから出射され発光表示されることになる。

【0025】この実施の形態では、図5に示した円筒型の蛍光表示管を例に説明したが、これに限られるものではなく、この発明の電子放出源は、平型蛍光表示管やFEDの電子源としても使用することが可能である。その場合、基板サイズを大きくしてもよいし、基板サイズを変えずに複数搭載するようにしてもよい。また、固定パターンを表示する場合には、基板形状を所望のパターンに合わせて変形させてもよい。基板サイズを大きくした場合は、少数の電子放出源で表示面の大面積化が図れるので生産コストを低減する効果が見込まれる。また、基板を複数搭載したり、パターンに合わせて変形させた場合は、必要な電極のみに電圧を印加するようにして不必要な電子の放出をなくすることができるので、消費電力を低減する効果が見込まれる。

【0026】この電子放出源は、カールしたり、絡み合ったりした炭素からなるナノチューブ状繊維で覆われており、かつ表面が滑らかなため、電界が均一に印加され

るので、蛍光表示装置の電子源に用いた場合、ナノチューブ状繊維からの電界電子放出が場所によらず、同程度に放出される。この結果、電子照射により引き起こされる蛍光面の発光密度分布も極めて均一となり、表示品質が向上する。また、従来と同じ輝度を得るための蛍光面の電子照射密度が均一に低く抑えられることから、不均一な電子照射の場合に問題となる、照射電流が過大な部分の発光効率の早期劣化もなく、長寿命で高効率かつ高品質な面発光が得られる。

【0027】次に、この実施の形態の電子放出源の製造方法について説明する。まず、格子状の基板11について説明する。基板11に用いる材料は、導電性があり、かつナノチューブ状繊維を生成する触媒となる物質を多く含んでいることが望ましい。この条件を満たすものとしては、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金があるが、後で述べる熱CVD法を用いた場合、炭素で構成されたナノチューブ状繊維の被膜12が形成されるのは、鉄又は鉄を含む合金に限られているので、これらの金属を用いる。なお、鉄を用いる場合は工業用純鉄(99.96Fe)を使用するが、その純度は特に規定の純度が必要なわけではなく、例えば、純度97%や99.9%などでもよい。また、鉄を含む合金としては、例えば、SUS304などのステンレス鋼や42合金、42-6合金などが使用できるが、これに限られるものではない。この実施の形態では生産コストや入手の容易さを考慮して、厚さ0.05~0.20mmの42-6合金の薄板を用いた。

【0028】次に、基板11を格子状に加工する方法について説明する。格子状の基板11は、一般的なフォトエッチングを用いて製作する。まず、前述した鉄又は鉄を含む合金の薄板に感光性レジスト膜を形成した後、所望のパターンを有するマスクを置き、光又は紫外線で露光し、現像して所望のパターンを有するレジスト膜を形成する。次に、この薄板をエッチング液に浸けて不要部分を除去した後、レジスト膜の除去と洗浄を行う。この場合、薄板の一方の面のレジスト膜にパターンを形成し、他方の面のレジスト膜をベタのままにすると、格子を構成する金属部分の断面形状が台形又は三角形となり、両面のレジスト膜にパターンを形成すると六角形又は菱形となるなど、製造方法や製造条件により断面形状は変化するが、どのような断面形状でもよい。また、エッチング後に電解研磨を行って、曲線状の断面としてもよい。

【0029】次に、被膜12の形成方法について説明する。この方法は、熱CVD法を用いて格子状の基板11に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12を形成するものである。最初に、被膜12を形成する熱CVD装置について説明する。この熱CVD装置は、赤外線ランブ加熱方式の常圧CVD装置であり、図6に示すよう

に、反応容器201と排気手段202と赤外線ランプ203とガス供給手段204とを備えている。

【0030】反応容器201は真空排気可能な压力容器であり、ガス導入管207を介してガス供給手段204と接続され、また排気管206を介して排気手段202と接続されている。反応容器201の内部には格子状の基板11を載置する基板ホルダー205が配置されている。また、基板ホルダー205と対向する反応容器201の壁面には、石英板を用いた石英窓211が設けられており、石英窓211の外側には赤外線ランプ203が配置されている。また、反応容器201には、この容器内の圧力を測定する圧力センサ215が取り付けられている。

【0031】排気手段202は、真空ポンプとこの真空ポンプをバイパスするバイパス配管を備えており、処理前と処理後に真空ポンプで反応容器201内を真空排気して不要なガスを取り除き、処理中はバイパス配管を通して材料ガスを排出させる。なお、排気手段202の排出口側から外気が入り込まないようにするとともに、排出された材料ガスを無害化する処置を行うことは言うまでもない。赤外線ランプ203は、反射鏡217とともに反応容器201の外壁に取り付けられており、石英窓211を通して赤外線を格子状の基板11に照射し、加熱できるように構成されている。また、図示されていないが、基板ホルダー205には格子状の基板11の温度を測定するための温度センサが取り付けられており、格子状の基板11の温度制御に使用される。ガス供給手段204は、複数のガスを独立に所定の流量で供給できるとともに、これらのガスを混合して反応容器201に導入するように構成されている。

【0032】次に、このように構成された熱CVD装置を用いて被膜12を形成する方法について説明する。なお、この場合では、炭素導入用ガスとしてメタンを、成長促進用ガスとして水素を使用するので、あらかじめ熱CVD装置のガス供給手段204がメタンと水素を供給できるようにしておく。次に、この熱CVD装置の基板ホルダー205上に、前述した格子状の基板11を載置した後、排気手段202で反応容器201内を1Pa程度の圧力まで真空排気する。

【0033】次に、赤外線ランプ203を点灯して格子状の基板11を加熱し、昇温させて所定の温度に安定化させる。次に、ガス供給手段204から反応容器201内に水素ガスとメタンガスを所定の比率で混合した混合ガスを導入し、この混合ガスを流した状態で反応容器201内を1気圧に保って所定時間保持し、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面（貫通孔壁14）に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜を成長させる。この場合、格子状の基板11を850℃に加熱し、メタンガスと水素ガスをメタンガス濃度30%となるように供給して反応容器201内を1気圧に保ち、60分間保

持した。

【0034】所定時間経過後、水素ガスとメタンガスの供給をやめるとともに、赤外線ランプ203を消灯して反応容器201内を1Pa程度の圧力まで真空排気する。次に、反応容器201内を大気圧に戻して炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12が形成された格子状の基板11を取り出す。このような処理を行うことにより、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面（貫通孔壁14）から炭素からなるナノチューブ状繊維がロープのようにカールした状態で成長し、このナノチューブ状繊維で構成された滑らかな表面を有する被膜12が形成される。よって、この方法によれば、突起部や陥没部などのような電界が集中して局所的な電子放出が発生する不連続部分のない、電界放出型電子放出源を形成することができるので、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、かつ局所的な電界集中による破壊現象が発生しにくい電子放出源を製造することが可能となる。

【0035】ここでは炭素導入用ガスとしてメタンガスを使用したが、これに限られるものではなく、炭素を含む他のガスを用いてもよい。例えば、炭素導入用ガスとして一酸化炭素を用いてもよく、この場合、格子状の基板11を650℃に加熱し、一酸化炭素と水素ガスを一酸化炭素濃度30%となるように供給し、反応容器201内を1気圧に保って30分間保持すればよい。また、炭素導入用ガスとして二酸化炭素を用いてもよく、この場合、格子状の基板11を650℃に加熱し、二酸化炭素と水素ガスを二酸化炭素濃度30%となるように供給し、反応容器201内を1気圧に保って30分間保持すればよい。

【0036】次に、この発明の電子放出源の第2の実施の形態について説明する。この実施の形態の電子放出源は、図1で示した第1の実施の形態の電子放出源と同じ形状の格子状の基板11と、格子を構成する金属部分を覆う炭素からなるナノチューブ状繊維からなる被膜12とから構成されており、第1の実施の形態の電子放出源と異なるのは、格子状の基板11が鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成されていることと、被膜12を構成するナノチューブ状繊維がカールしておらず、図7と図8に示すように、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面から垂直に伸びていることである。なお、垂直に伸びるとは、例えば、格子を構成する金属部分で説明すると、金属部分の上面では上方に、下面では下方に、側面では横方向に伸びていることである。

【0037】ここで、図7は、この電子放出源の表面の被膜を上から撮影した電子顕微鏡写真であり、倍率は200倍である。ナノチューブ状繊維は、表面から垂直に形成されているため、図7では白く点状に見えている。図8は、この電子放出源表面の被膜を斜めから撮影した

電子顕微鏡写真であり、倍率は1万倍である。図8から、この実施の形態の電子放出源が格子状の基板11表面から垂直に形成されたナノチューブ状繊維の被膜12で覆われていることが分かる。

【0038】この実施の形態の電子放出源は、炭素からなるナノチューブ状繊維が格子状の基板11の表面から垂直に形成されているので、格子状の基板11に対向して設けた電極との間に高電圧を印加するとナノチューブ状繊維の先端に電界が集中して、この先端から電子が電界放出される。この場合、ナノチューブ状繊維は、格子を構成している金属部分の周囲に均等に成長するので、電子放出源の表面が滑らかに形成される。これにより、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、局所的な電界集中による破壊現象が発生しにくい。さらに、電子放出部が格子状に形成されているので、局所的な電界集中による破壊現象が発生しても破壊現象の連鎖が発生しにくい。

【0039】この実施の形態の電子放出源においても、基板11の形状は格子状に限られるものではなく、基板11上で被膜12の分布が均一となるものであればどのようなものでもよい。また、貫通孔13の開口部の形状は、図1(a)に示される方形に限られるものではなく、貫通孔13の開口部の大きさが同一である必要もない。例えば、開口部の形状が三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたもの、又は円形やだ円形など何でもよい。

【0040】また、金属部分の断面形状も、図1(b)に示すような方形に限られるものではなく、例えば、円形やだ円形などの曲線で構成されたものや、三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたものなど何でもよい。また、被膜12は、太さが10nm以上1μm未満程度の炭素からなるナノチューブ状繊維で構成された厚さ10~30μm程度の膜であればよい。また、この電子放出源は、第1の実施の形態の電子放出源と同様、図5に示した円筒型の蛍光表示管や平型蛍光表示管、FEDといった蛍光表示装置の電子源として使用することが可能である。

【0041】次に、この実施の形態の電子放出源の製造方法について説明する。この電子放出源は、マイクロ波プラズマCVD法を用いて格子状の基板11に炭素で構成されたナノチューブ状繊維の被膜12を形成することにより製造するものである。マイクロ波プラズマCVD法を用いた場合、炭素で構成されたナノチューブ状繊維の被膜12を形成できるのは、鉄又は鉄を含む合金に限られず、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金であれば、いずれを用いてもよい。この実施の形態では生産コストや入手の容易さを考慮して、第1の実施の形態と同じく厚さ0.05~0.20mmの42-6合金の薄板を用いた。なお、これらの金属を用いた格子状の

基板11を製作する方法は、第1の実施の形態で説明したものと同一であるので、説明を省略する。

【0042】次に、被膜12の形成方法について説明する。この方法は、マイクロ波プラズマCVD法を用いて格子状の基板11に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12を形成するものである。最初に、被膜12を形成するマイクロ波プラズマCVD装置について説明する。このマイクロ波プラズマCVD装置は、図9に示すように、反応容器301と真空排気手段302とマイクロ波電源303とバイアス電源304とガス供給手段305とを備えている。

【0043】反応容器301は金属製で、内部には1対の平行電極が上下に配置されており、下部電極308はバイアス電源304の負側に、上部電極309は正側に、それぞれ接続されて電圧が印加できるように構成されている。また、反応容器301の壁面には、下部電極308と上部電極309に挟まれた領域の延長上となる位置に石英板を用いた1対の石英窓311、312が対向して設けられており、一方の石英窓311の外側にはマイクロ波電源303に接続された導波管313が取り付けられ、他方の石英窓312の外側には一端が閉じた導波管314が取り付けられている。

【0044】また、反応容器301は、真空排気手段302に接続された排気管306を備えており、真空排気手段302により容器内を真空排気できるように構成されている。また、反応容器301は、ガス供給手段305と接続されたガス導入管307が取り付けられており、真空排気されている反応容器301内にガスが導入できるように構成されている。また、反応容器301には、この容器内の圧力を測定する圧力センサ315が取り付けられている。

【0045】真空排気手段302は、ガス供給手段305から供給される所定流量のガスを排気して反応容器301内が所定圧力となるように構成されている。マイクロ波電源303は、周波数2.45GHzのマイクロ波を設定された電力で出力し、導波管313を介して反応容器301内にマイクロ波電力を供給する。バイアス電源304は、設定された直流電圧を平行電極に出力し、下部電極308が負側となる平行電界を発生させる。ガス供給手段305は、複数のガスを独立に所定の流量で供給できるとともに、これらのガスを混合して反応容器301に導入するように構成されている。

【0046】次に、このように構成されたマイクロ波プラズマCVD装置を用いて被膜12を形成する方法について説明する。この場合では、炭素導入用ガスとしてメタンを、成長促進用ガスとして水素を使用するので、あらかじめプラズマCVD装置のガス供給手段305がメタンと水素を供給できるようにしておく。次に、このプラズマCVD装置の下部電極308上に、前述した格子状の基板11を載置した後、反応容器301内を真空排

気手段302で所定の圧力まで真空排気する。

【0047】次に、ガス供給手段305から反応容器301内に水素ガスを導入した後、マイクロ波電源303から反応容器301内にマイクロ波電力を供給してプラズマ316を発生させるとともに、バイアス電源304から直流電圧を出力して上部電極309と下部電極308にバイアス電圧を印加して下部電極308側を負側とする平行電界を発生させ、イオン衝撃により格子状の基板11表面の清浄化と活性化を行う。この場合、マイクロ波の投入電力500W、バイアス印加電圧150V、圧力1000Paで15分間処理を行う。この基板11表面の清浄化と活性化は必須ではないが、生成するナノチューブ状繊維の電子放出特性が向上するので、行うことが望ましい。

【0048】次に、ガス供給手段305から反応容器301内にメタンガスと水素ガスを所定の割合で導入した後、マイクロ波電源303から反応容器301内にマイクロ波電力を供給してプラズマ316を発生させるとともに、バイアス電源304から直流電圧を出力して上部電極309と下部電極308にバイアス電圧を印加して下部電極308側を負側とする平行電界を発生させて、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面（貫通孔壁14）に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜を成長させる。この場合、マイクロ波の投入電力500W、バイアス印加電圧250V、圧力200～2000Pa、メタンガスの濃度20%で30分間処理を行う。このとき、格子状の基板11はマイクロ波により加熱されて500～650℃の温度となる。なお、バイアス電圧を印加しないとナノチューブ状繊維が形成されず、グラファイトの被膜が形成されてしまうため、バイアス電圧の印加は必須である。

【0049】処理終了後、反応容器301内を所定の圧力まで真空排気して材料ガスを排出した後、反応容器301内を大気圧に戻して炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12が形成された格子状の基板11を取り出す。このような処理を行うことにより、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面から垂直に炭素からなるナノチューブ状繊維が成長し、このナノチューブ状繊維で構成された滑らかな表面を有する被膜12が形成される。よって、この製造方法によれば、局所的な電子放出が発生しにくい、電界放出型電子放出源を形成することができる。

【0050】ここでは炭素導入用ガスとしてメタンガスを使用した。これに限られるものではなく、炭素を含む他のガスを用いてもよい。例えば、炭素導入用ガスとしてアセチレンガスを用いてもよく、この場合、アセチレンガスと水素ガスの割合をアセチレンガスの濃度を30%となるようにする以外は、前述のメタンガスを用いた場合と同条件でよい。また、基板11表面の清浄化と活性化に用いるガスは、水素ガスに限られるものではない。

く、ヘリウムやアルゴンなどの希ガスを用いてもよい。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の電子放出源は、ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とし多数の貫通孔を有する基板と、基板の表面及び貫通孔壁に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜とを備えており、このナノチューブ状繊維が基板の表面及び貫通孔壁を覆って滑らかな表面を形成しているため、電界が表面に均一に印加されるので、電界放出電子が場所によらず、同程度に放出される。このため、高電流密度で均一な電界電子放出が得られるという効果を有する。また、局所的な電界集中が発生しにくい、輝度を向上させるために電界強度を高めても破壊現象が発生しにくいという効果を有する。また、破壊現象が発生しても、電子放出部が格子状であるため、破壊現象の連鎖が生じにくいという効果がある。

【0052】また、この発明の電子放出源の製造方法によれば、炭素からなるナノチューブ状繊維で構成された表面が滑らかな被膜を形成することができるので、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、かつ局所的な電界集中による破壊現象の連鎖が発生しにくい電子放出源が得られるという効果がある。また、被膜を基板に直接形成することができるので、組み立て工程を省略して製造することができ、低コスト化が図れるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の電子放出源の構成を示す構成図である。

【図2】 第1の実施の形態の電子放出源の表面を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】 第1の実施の形態のナノチューブ状繊維の形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】 第1の実施の形態の電子放出源の電子放出密度分布を示すグラフである。

【図5】 この発明の電子放出源の電子放出密度の測定に用いる蛍光表示管の構成を示す構成図である。

【図6】 第1の実施の形態の電子放出源の被膜形成に用いる製造装置の構成を示す模式図である。

【図7】 第2の実施の形態の電子放出源の表面を示す電子顕微鏡写真である。

【図8】 第2の実施の形態のナノチューブ状繊維の形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図9】 第2の実施の形態の電子放出源の被膜形成に用いる製造装置の構成を示す模式図である。

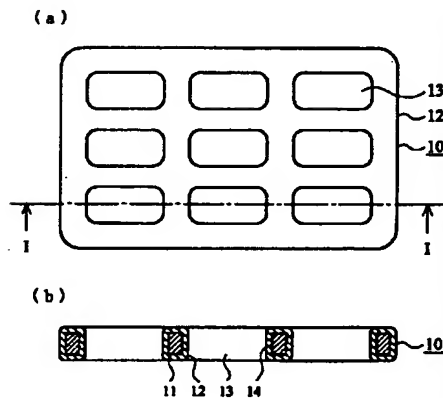
【符号の説明】

10…電子放出源、11…基板、12…被膜、13…貫通孔、14…貫通孔壁、101…ガラスバルブ、102…フェースガラス、103…低融点フリットガラス、104…蛍光面、105…陽極電極構体、105a…リング状陽極、105b…円筒状陽極、105c…Baゲッ

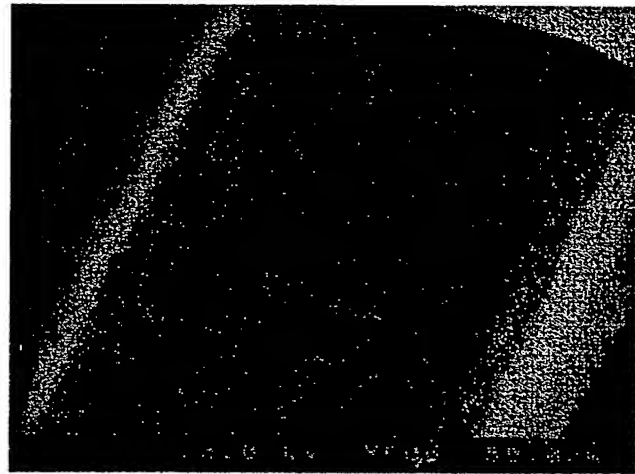
ター、106…カソード構体、106a…セラミック基板、106b…基板電極、106c…グリッドハウジング、106d…メッシュ状グリッド、107…Alメタルバック膜、107a…接触片、108…ステムガラス、108a…排気管、109a, 109b, 109c…リードピン、110…陽極リード、111b, 111c…カソードリード、201, 301…反応容器、202…排気手段、203…赤外線ランプ、204, 305

…ガス供給手段、205…基板ホルダー、206, 306…排気配管、207, 307…ガス導入管、211, 311, 312…石英窓、215, 315…圧力センサ、217…反射鏡、302…真空排気手段、303…マイクロ波電源、304…バイアス電源、308…下部電極、309…上部電極、313, 314…導波管、316…プラズマ。

【図1】



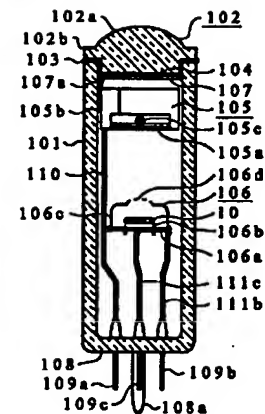
【図2】



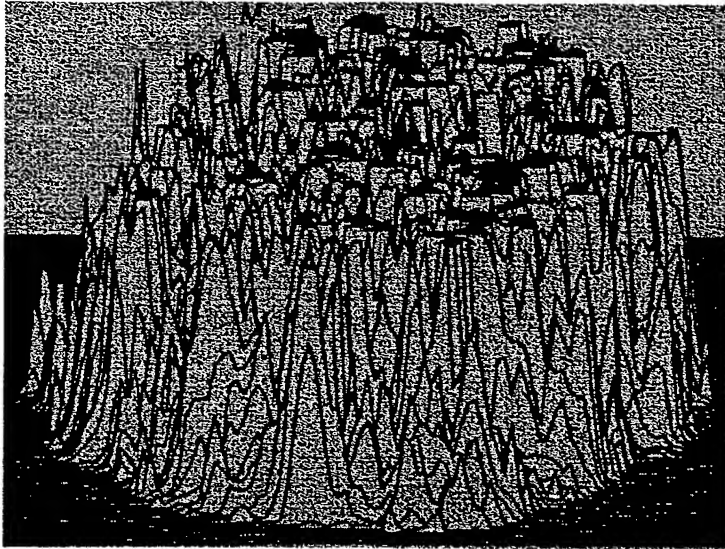
【図3】



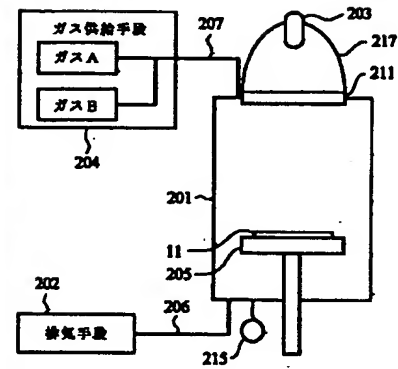
【図5】



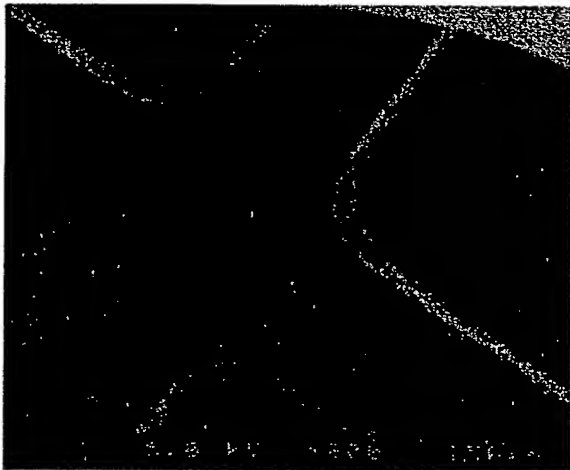
【図4】



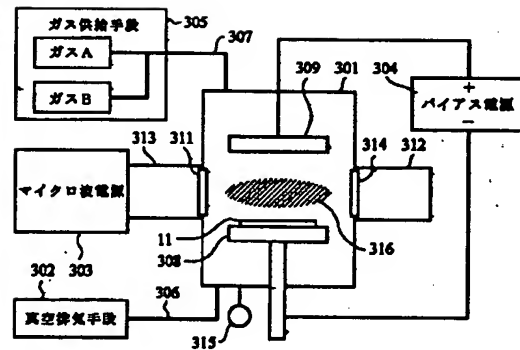
【図6】



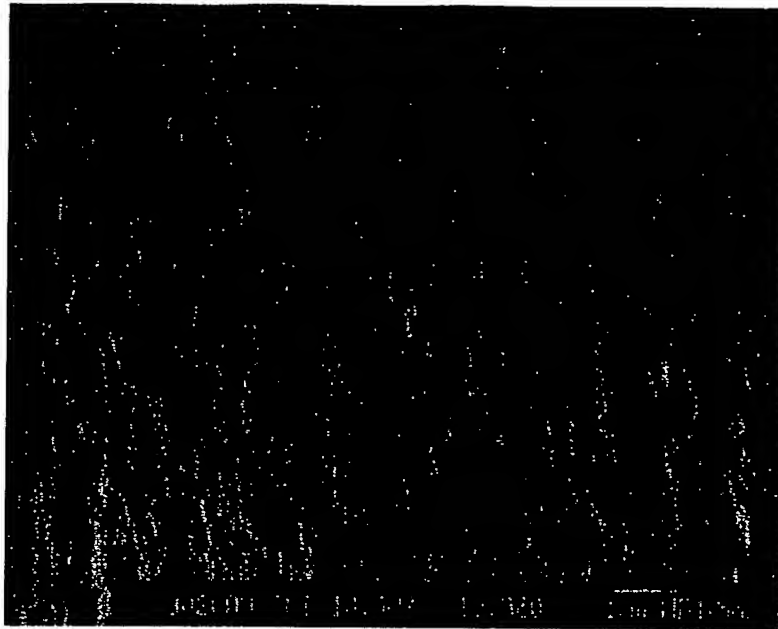
【図7】



【図9】



【図8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長廻 武志  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内  
(72)発明者 余谷 純子  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

(72)発明者 村上 裕彦  
茨城県つくば市東光台5丁目9番7号 日  
本真空技術株式会社筑波超材料研究所内  
Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB03 CC06  
5C031 DD17 DD19  
5C036 EE01 EE14 EF01 EF06 EF09  
EG12 EH04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**